

明細書

紫外線吸収性樹脂水エマルション及びエマルション樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、紫外線吸収性樹脂水エマルション及びそれを含む耐光性及び耐薬品性に優れる水エマルション樹脂組成物に関する。

背景技術

10 近年、環境への配慮から、例えば自動車、電気・電子、建築等の広範な産業分野において使用されている合成樹脂の水エマルション化が行われている。それらの水エマルション樹脂（水エマルションに含まれる樹脂のことであり、水系樹脂ともいう。）が日光等の紫外線を含む光に晒されると、紫外線によって劣化や変色を受け、分子量低下ひいては強度低下を起こすという欠点を有している。

15 水エマルション樹脂の紫外線に対する耐久性（耐光性）を向上させるために、紫外線吸収剤を添加することが通常行われている。このような紫外線吸収剤としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、5-クロロ-2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール類や2, 4-ジヒドロキシベン

20 ゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン類等が知られている。

しかしながら、これら従来の紫外線吸収剤は低分子量の低沸点化合物であるため、これらを水系樹脂に添加すると種々の不都合を生ずる。例えば紫外線吸収剤を多量に添加すると、相分離を起こして水エマルション樹脂の透明性や機械的強度を低下させることになる。そこで紫外線吸収剤の添加を極力少量に止めるといふが、その場合には水エマルション樹脂の耐光性を満足できる程度に向上し得ない。また紫外線吸収剤は水エマルション樹脂の成膜時に揮散又は熱分解したり、

或いは膜表面に滲み出すため、長期に亘って安定な耐光性を樹脂に付与することが不可能になる。

上記のような欠点を解消するために、上記紫外線吸収剤にビニル基等の重合性二重結合を有する基を付与し、このものを重合させて高分子量化し、樹脂との相溶性を改善したり、紫外線吸収剤の揮散、熱分解、滲出等を防止しようとする試みがなされている（特開昭60-38411号公報、特開昭62-181360号公報、特開平3-281685号公報等）。

しかしながら、これら紫外線吸収性重合体にも、次に示すような欠点があり、改善の余地が残されている。即ち、これらの紫外線吸収性重合体は、親水性ではないので、水エマルション樹脂に配合する時に安定かつ均一に混合できない。また、水エマルション樹脂の種類によっては相溶性が不充分であり、やはり樹脂の機械的強度を低下させる。この傾向は特にポリオレフィン水エマルション、ポリ塩化ビニリデン水エマルション等から得られる熱可塑性樹脂に顕著である。また長期的な耐光性の点でも未だ満足できるものではない。

更に、ポリ塩化ビニリデン水エマルション、ポリエステル水エマルション、ポリウレタン樹脂水エマルション等から得られる樹脂は極めて高い機械的強度を有し、各種コーティング用材料又はバインディング用材料として広く用いられているが、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエステル及びポリウレタン樹脂はアルカリ成分によって分解を受け、その機械的強度が低下するという欠点があり、いずれも耐アルカリ性や耐溶剤性等の耐薬品性の改善が望まれている。

本発明の目的は、広い範囲の合成樹脂との相溶性に優れ、合成樹脂の好ましい特性を損なうことなく優れた耐光性を付与するとともに、合成樹脂の水エマルションとの配合安定性を向上させることができ、エマルションから得られる塗膜表面への紫外線吸収性樹脂のプリードアウトが少なく、更に耐アルカリ性や耐溶剤性に乏しい合成樹脂に優れた耐アルカリ性や耐溶剤性を付与することができる紫外線吸収性樹脂の水エマルション及び他の樹脂の水エマルションを含む水エマル

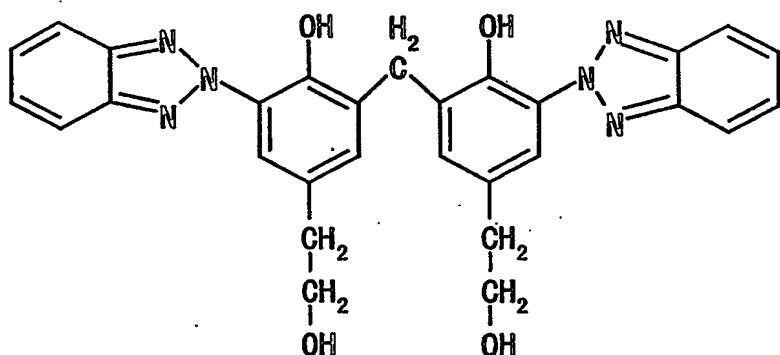
ション樹脂組成物を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、銳意研究を重ねた結果、公知の紫外線吸収剤を原料にしてウレタン化反応させて得られる紫外線吸収性樹脂の水系エマルションを使用することにより、上記課題を解決できることを見出だし、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明の第1は、紫外線吸収基を有するポリオール成分（A）、任意に加えられるポリオール（B）、アルキルもしくはアリールジアルカノールアミン化合物（C）、及び有機ポリイソシアネート（D）を、有機溶媒（E）中でウレタン化反応させ、さらに沸点が100°C未満の有機溶媒（F）に希釈して得られた樹脂溶液を中和剤（G）により中和後、水に分散して得られる紫外線吸収性樹脂の水エマルション。

本発明の第2は、紫外線吸収基を含有するポリオール成分（A）が、下記式で表される化合物であることを特徴とする本発明の第1に記載の紫外線吸収性樹脂の水エマルションを提供する。



20

本発明の第3は、有機溶媒（E）を1～100%除去した後、有機溶媒（F）で希釈して得られることを特徴とする本発明の第1に記載の紫外線吸収性樹脂の水エマルションを提供する。

本発明の第4は、有機溶媒（E）を1～100%除去した後、有機溶媒（F）

で希釈して得られることを特徴とする本発明の第2に記載の紫外線吸収性樹脂の水エマルションを提供する。

本発明の第5は、有機溶媒(F)を除去して得られることを特徴とする本発明の第1に記載の紫外線吸収性樹脂の水エマルションを提供する。

5 本発明の第6は、有機溶媒(F)を除去して得られることを特徴とする本発明の第2に記載の紫外線吸収性樹脂の水エマルションを提供する。

本発明の第7は、有機溶媒(F)を除去して得られることを特徴とする本発明の第3に記載の紫外線吸収性樹脂の水エマルションを提供する。

本発明の第8は、有機溶媒(F)を除去して得られることを特徴とする本発明
10 の第4に記載の紫外線吸収性樹脂の水エマルションを提供する。

本発明の第9は、紫外線吸収基を含有するポリオール成分(A)を、紫外線吸
收性樹脂中に10重量%以上含有することを特徴とする本発明の第1～第8のい
ずれかに記載の紫外線吸収性樹脂の水エマルションを提供する。

本発明の第10は、本発明の第1～第8のいずれかに記載の紫外線吸収性樹脂
15 の水エマルション(I)、及び他の樹脂の水エマルション(II)からなる水エマ
ルション樹脂組成物を提供する。

本発明の第11は、本発明の第9に記載の紫外線吸収性樹脂の水エマルション
(I)、及び他の樹脂の水エマルション(II)からなる水エマルション樹脂組成
物を提供する。

20

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

〔水エマルション(I)〕

本発明の紫外線吸収性樹脂の水エマルション(I)は、紫外線吸収基を有する
25 ポリオール成分(A)、任意に加えられるポリオール(B)、アルキルもしくは
アリールジアルカノールアミン化合物(C)、及び有機ポリイソシアネート
(D)を、有機溶媒(E)中でウレタン化反応させ、さらに沸点が100℃未満

の有機溶媒 (F) に希釈して得られた樹脂溶液を中和剤 (G) により中和後、水に分散して得られる。

[紫外線吸収基を有するポリオール成分 (A)]

5 上記紫外線吸収基を有するポリオール成分 (A) は、好ましくはトリアゾール環含有ポリオール、例えば前記式 (1) で示される 1, 1-ビス [3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシベンゼンエタノール] メタンである。ポリオール成分 (A) としては、式 (1) で示される化合物を有効成分とする紫外線吸収剤を使用することが好ましく、合成物や市販品を用いること
10 ができる。

なお、ポリオール成分 (A) は、紫外線吸収性樹脂中に、10重量%以上、好ましくは40～70重量%含有される。

[ポリオール (B)]

15 上記ポリオール (B) は、任意に加えられる成分であり、ポリオール (B) としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリ(メタ)アクリルポリオール、ポリアルキルポリオール、ポリアルキレンポリオール等が挙げられる。これらのポリオールは、単独あるいは2種以上の併用系で用いられる。

20 ポリオール (B) は、成分 (A) 100重量部に対して、0～200重量部、好ましく0～100重量部加えられる。

[アルキルもしくはアリールジアルカノールアミン化合物 (C)]

上記アルキルもしくはアリールジアルカノールアミン化合物 (C) としては、
25 N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、又はN-エチルジエタノールアミン等を開始剤としたラクトン付加物等が挙げられる。

ラクトンとしては、 ε -カプロラクトン、トリメチル- ε -カプロラクトン、モノメチル- ε -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン等が挙げられる。上記開始剤1モルに対するラクトンの付加モル数は1～10モル、好ましくは1～6モルである。

5 成分(C)は、成分(A)100重量部に対して4～25重量部、好ましくは8～15重量部加えられる。

[有機ポリイソシアネート(D)]

上記有機ポリイソシアネート(D)としては、2,4-トルエンジイソシアネート、2,2,6-トルエンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、ジベンジルジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサン-1,6-ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシリジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添トリメチルキシリレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネートが挙げられる。

これらの有機ポリイソシアネートは、単独あるいは2種以上の併用系で用いられる。さらに、これらのアダクト変性体、カルボジイミド変性体、アロファネット変性体、ビウレット変性体、ウレトジオン変性体、ウレトイミン変性体、イソシアヌレート変性体等の変性体も使用できる。

これらの中で、耐光性を考慮するとヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタ

ンジイソシアネートが好ましい。

有機ポリイソシアネート（D）の使用量は、上記成分（A）と成分（B）と成分（C）の活性水素の合計に対して、成分（D）のイソシアネート基が、0.7～1.4当量倍、好ましくは0.8～1.2当量倍である。

5

〔有機溶媒（E）及び有機溶媒（F）〕

上記、反応に使用される有機溶媒（E）としては、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン、2,4-ジメチルスルホラン、N-メチルピロリドン等が挙げられる。これらの
10 有機溶媒（E）は、単独であるいは2種以上の併用系で用いられる。

有機溶媒（E）の使用量は、得られる紫外線吸収性樹脂（不揮発分）100重量部に対して、0.4～2倍、好ましくは0.7～1倍である。

上記、希釈用の有機溶媒（F）としては、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。これらの有機溶媒（F）は、単独であるいは
15 2種以上の併用系で用いられる。

有機溶媒（F）の使用量は、得られる紫外線吸収性樹脂（不揮発分）100重量部に対して、0.7～2.3倍、好ましくは0.9～1.5倍である。

〔中和剤（G）〕

20 上記中和剤（G）としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸等の有機酸、塩化メチル、臭化メチル、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、塩化ベンジル、p-ニトロベンジルクロライド、臭化ベンジル、エチレンクロルヒドリン、エチレンプロムヒドリン、エピクロルヒドリン、プロムブタン等の4級化剤が挙げられる。これらの中和剤は、単独であるいは2種以上の併用
25 系で用いられる。

前記成分（A）、成分（B）、成分（C）及び有機ポリイソシアネート（D）

とのウレタン化反応は有機溶媒（E）中、例えば、反応温度65℃で12時間の条件で行われる。

得られた反応生成物を含むウレタン樹脂溶液は、必要に応じて有機溶剤（E）を、例えば、エバポレーター、真空蒸留等により1～100%除去した後、さら5に沸点が100℃未満の有機溶媒（F）に希釈して得られた樹脂溶液を、前記中和剤（G）で中和し、必要に応じドデシルベンゼンスルホン酸、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の乳化剤により水に分散させて、紫外線吸収性樹脂の水エマルション（I）とする。

このように、有機溶媒（F）により希釈することにより、水分散時の分散安定10性が容易となる。

紫外線吸収性樹脂の水エマルション（I）は、不揮発分濃度5～60重量%として用いることができる。

有機溶媒（F）は、必要に応じて除去して、有機溶剤の無い水エマルションとしたり、更にこれから樹脂を乾燥し紫外線吸収性樹脂を得ることもできる。

15 従って、本発明は、成分（A）、成分（C）、任意成分（B）と有機ポリイソシアネート（D）とのウレタン化反応により得られる紫外線吸収性樹脂をも開示する。

本発明において、前記のようにウレタン化した樹脂は、水分散能を持たせるために、親水基として第4級アンモニウム塩を分子中に導入しているが、必要に応20じて、カルボン酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、ホスホン酸塩等のアニオン性極性基、第4級アンモニウム塩以外のカチオン性極性基、エーテル基等のノニオン性極性基を導入してもよい。

〔水エマルション樹脂組成物〕

25 本発明の水エマルション樹脂組成物は、前記紫外線吸収性樹脂の水エマルション（I）、及び後記他の樹脂の水エマルション（II）からなる。
（I）と（II）の配合割合としては、特に制限がなく広い範囲内から適宜選択

できるが、通常、(I) : (II) を重量比（不揮発分換算）で 20~0.005 : 80~99.995、好ましくは 10~0.1 : 90~99.9（両者の合計は 100 となる。）である。

5 [他の樹脂の水エマルション (II)]

上記他の樹脂の水エマルション (II) は、特に限定がなく従来公知のものを広く使用することができるが、前記紫外線吸収性樹脂の水エマルション (I) の添加し易さ等を考慮すると、熱可塑性樹脂の水エマルションがより好適に使用できる。

10 上記熱可塑性樹脂としては、例えば塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリスチレン、(メタ)アクリル樹脂、ポリアミド、ポリエステル、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン (ABS) 樹脂、(I) で使用した以外のポリウレタン樹脂、塩化ビニル-塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-スチレン (AS) 樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、液晶プラスチック等を挙げることができる。この中でも、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリスチレン、(メタ)アクリル樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ABS 樹脂、ポリウレタン樹脂等を好ましく使用できる。更にこれらの中でもポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタン樹脂等の耐アルカリ性に乏しい熱可塑性樹脂やポリアミド等の耐溶剤性に乏しい熱可塑性樹脂を特に好ましく使用できる。本発明ではこれら他の樹脂の水エマルションを 1 種単独で使用してもよいし、2 種以上混合して使用してもよい。

25 本発明の水エマルション樹脂組成物、又は、前記紫外線吸収性樹脂の水エマルション (I) には、必要に応じて酸化防止剤、光安定剤、加工安定剤、老化防止剤、相溶化剤等の公知の添加剤の少なくとも 1 種を配合することができる。

酸化防止剤としては、例えば 1,6-ヘキサンジオール-ピス [3-(3,5-

—ジ—tert—ブチル—4—ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、3, 5—ジ—tert—ブチル—4—ヒドロキシベンジルホスホネート—ジエチルエステル等のヒンダードフェノール系酸化防止剤、ジラウリル3, 3'—ジチオジプロピオネート等の有機イオウ系酸化防止剤、トリアルキルフェニルホスフェート等

5 のリン系酸化防止剤等を挙げることができる。

光安定剤としては、例えばビス(2, 2, 6, 6—テトラメチル—4—ピペリジル) セバケート等のヒンダードアミン系光安定剤、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル等のニッケル塩系光安定剤等を挙げることができる。

加工安定剤としては、例えばトリス(2, 4—ジ—tert—ブチルフェニル) ホスフェート等のリン系加工安定剤等を挙げることができる。

老化防止剤としては、例えば1, 1—ビス(4—ヒドロキシフェニル) シクロヘキセン、N, N'—ジフェニル—p—フェニレンジアミン等を挙げることができる。

これら添加剤の配合量は特に制限されないが、通常、水エマルション樹脂組成物、又は、前記紫外線吸収性樹脂の水エマルション(I) の不揮発分樹脂に対して0.01~20重量%程度用いることが好ましい。

本発明の水エマルション樹脂組成物は、樹脂の水エマルションが使用される全ての用途に使用可能であるが、特に日光又は紫外線を含む光に晒される可能性のある用途に特に好適に使用できる。具体例としては、例えばガラス代替品とその表面コーティング材、住居、施設、輸送機器等の窓ガラス、採光ガラス及び光源保護ガラス用のコーティング材、住居、施設、輸送機器等の内外装材及び内外装用塗料、蛍光灯、水銀灯等の紫外線を発する光源用部材、精密機械、電子電気機器用部材、各種ディスプレーから発生する電磁波等の遮断用材、食品、化学品、薬品等の容器又は包装材、農工業用シート又はフィルム材、印刷物、染色物、染25 顔料等の退色防止剤、日焼け止めクリーム、シャンプー、リンス、整髪料等の化粧品、スポーツウェア、ストッキング、帽子等の衣料用繊維製品及び繊維、カーテン、絨毯、壁紙等の家庭用内装品、プラスチックレンズ、コンタクトレンズ、

義眼等の医療用器具、光学フィルター、プリズム、鏡、写真材料等の光学用品、テープ、インク等の文房具、標示板、標示器等とその表面コーティング材等を挙げることができる。

5 [実施例]

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、特に指定しない限り、%および部は重量%および重量部を示す。

(実施例 1)

10 冷却管、窒素導入管、滴下ロート、温度計及び攪拌器を備えたガラス製フラスコに、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 240重量部と1,1-ビス[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシベンゼンエタノール]メタン(商品名「MBEP」、大塚化学(株)製) 136.4重量部を仕込み、80℃で溶解させる。次にイソホロンジイソシアネート(IPDI) 80.7重量部を窒素雰囲気下、攪拌しながら滴下し、2時間反応を行う。さらに、N-メチルジエタノールアミン22.9重量部を滴下し、4時間反応を継続した。

20 次に、40～50mmHgの減圧で95℃まで加熱して、DMFを190重量部除去し、メチルエチルケトン(MEK) 240重量部で希釀溶解する。次に、酢酸14.1重量部を加えて、アミン分を4級化し、水560重量部を滴下して、エマルジョン化した。その後、溶媒のMEKを減圧で除去し、目的の紫外線吸収性樹脂水エマルション(I-1)を得た。

25 この紫外線吸収性樹脂水エマルションは不揮発分濃度は37%、平均粒子径(以下、光散乱粒子径測定装置(大塚電子製、ELS-800)による。)は160nmであった。

(実施例 2)

実施例1と同様な装置に、N-メチルピロリドン(NMP) 240重量部と実

施例1で使用した紫外線吸収剤MBEPの136.4重量部を仕込み、80℃で溶解させる。次にイソホロンジイソシアネート(IPDI)80.7重量部を窒素雰囲気下、攪拌しながら滴下し、2時間反応を行う。さらに、N-メチルジエタノールアミン22.9重量部を滴下し、4時間反応を継続した。次に、40～5 50mmHgの減圧で95℃まで加熱して、DMFを190重量部除去し、メチルエチルケトン(MEK)240重量部で希釀溶解する。次に、酢酸14.1重量部を加えて、アミン分を4級化し、水560重量部を滴下して、エマルジョン化した。その後、溶媒のMEKを減圧で除去し、目的の紫外線吸収性樹脂水エマルジョン(I-2)を得た。この紫外線吸収性樹脂水エマルジョンは不揮発分濃度3 10 2%、平均粒子径256nmであった。

(実施例3及び比較例1)

カチオン性水系ポリウレタンエマルジョンF-8559D(第一工業製薬株式会社製)100重量部に対し、上記実施例1及び実施例2で得た紫外線吸収性樹脂水エマルジョン(I-1)、(I-2)、又は紫外線吸収剤MBEP自体を下記表1 15 に示す重量部で混合し、テフロシコートしたガラス板上に乾燥後のフィルム厚みが100μmになるように流延し、室温で14日間キュア乾燥し、フィルムを得た。

フィルムを下記(1)暴露試験に供し、1000時間暴露後の引張り強度試験を下記(2)のように行ない、それぞれの引張り破壊伸び率を測定し、また20 20 00時間まで暴露試験に供してフィルムの着色を調べた。

(1) 暴露試験装置及び条件：

デューサイクルサンシャインウェザーメーターWEL-SUN-DC(スガ試験機(株)製、光源：カーボンアーク)、降雨サイクル：120分毎に18分間降雨、温度：ブラックパネル80℃

25 (2) 引張り強度試験：島津オートグラフDSC((株)島津製作所製)、条件：200kg/F.S(フルスケール)、クロスヘッドスピード50mm/分、GL(標線間距離)=30mm

試験結果を表1に示す。表1から、本発明のものが従来品に比し優れた耐光性を有していることが判る。

表1

	紫外線吸収性樹脂 水エマルション	重量部	引張破壊伸び率(%)		暴露試験
			初期	1000hr後	
実施例3	(I-1)	1.5	118	119	2000hr未変化
	(I-2)	1.5	115	114	2000hr未変化
比較例1	紫外線吸収剤MBEP	1.5	106	31	1000hr後着色
	なし	—	108	17	600hr後着色

10

(実施例4及び比較例2)

上記実施例1で得た紫外線吸収性樹脂水エマルション(I-1)、もしくは従来の紫外線吸収剤と、ポリスチレン水エマルションとを下記表2に示す配合量(不揮発分)で混合した水エマルション樹脂組成物を、スピンドルコーターを用いて直径30 mm、厚さ1 mmの石英ガラス製ディスク上に流延乾燥し、厚さ0.9~1.0 μmの均一薄膜を作成した。該ディスクを70℃の温水中に入れ、該薄膜の340 nmにおける吸光度を2時間毎に測定し、初期吸光度(A0)、10時間後の吸光度(A10)及び吸光度保持率(%, A10/A0)を表2に示した。

従来の紫外線吸収剤(比較例2)を用いたものは、用いた紫外線吸収剤の溶出により吸光度がほぼ直線的に減少した。これに対し、実施例1の紫外線吸収性樹脂水エマルション(I-1)を用いたものは溶出や滲出がなく、吸光度が初期と同程度に保持されていた。

また、10時間後のディスクを実施例1と同様の暴露試験を行なったところ、実施例4で得たディスクは500時間経過後も目視による変化は認められなかつたのに対して、比較例2で得たディスクは200時間で黄色化が確認された。従って、本発明の組成物が安定な耐光性を有していることが判る。

(実施例 5 及び比較例 3)

上記実施例 2 で得た紫外線吸収性樹脂水エマルション (I-2)、又は、従来の紫外線吸収剤と、カチオン性水系ポリウレタンエマルション F-8559D (第一工業製薬株式会社製、不揮発分濃度 40 %) とを、表 2 に示す配合量 (不揮発分) で混合し
5 た水エマルション樹脂組成物を、実施例 4 で示した方法と同様にして厚さ約 1 μ m の均一薄膜を調製し、吸光度及び吸光度保持率を求め、表 2 に示した。

表 2

	水エマルション樹脂組成物	重量部	上段: A0	吸光度保持率(%)
			下段: A10	
10 実施例 4	(I-1)	75	0.320	97.0
	ポリスチレン水エマルション	925	0.310	
15 比較例 2	紫外線吸収剤 MBEP	75	0.325	74.8
	ポリスチレン水エマルション	925	0.243	
実施例 5	(I-2)	87.5	0.469	97.0
	F-8559D	912.5	0.455	
15 比較例 3	紫外線吸収剤 MBEP	50	0.415	13.5
	F-8559D	950	0.056	

この結果、本発明の水エマルション樹脂組成物を使用すると、紫外線吸収性樹脂が、他の樹脂のマトリックス中にはほぼ完全に保持されて、溶出や滲出することがほぼないことが判明した。

産業上の利用可能性

本発明によれば、広い範囲の合成樹脂との相溶性に優れ、合成樹脂の好ましい特性を損なうことなく優れた耐光性を付与するとともに、合成樹脂の水エマルションとの配合安定性を向上させることができ、エマルションから得られる塗膜表面への紫外線吸収性樹脂のブリードアウトが少なく、更に耐アルカリ性や耐溶剤

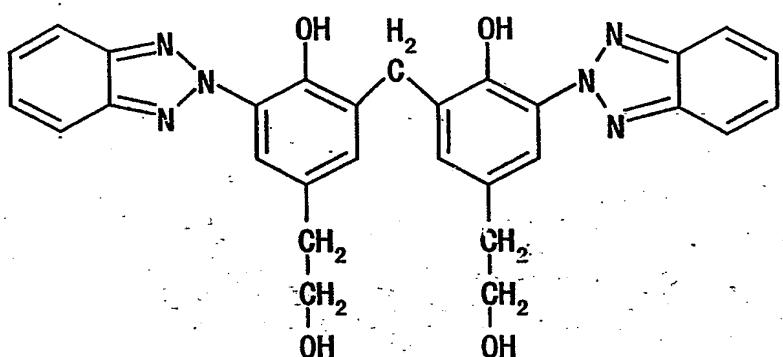
性に乏しい合成樹脂に優れた耐アルカリ性や耐溶剤性を付与することができる紫外線吸収性樹脂の水エマルション及び他の樹脂の水エマルションを含む水エマルション樹脂組成物が得られる。

本発明の水エマルションおよび水エマルション組成物は、環境に負荷をかけず、
5 かつ、耐久性（特に耐光性）を有する塗膜を形成するので、例えば自動車、電気
・電子、建築等の広範な産業分野における利用が期待される。

請求の範囲

1. 紫外線吸収基を有するポリオール成分（A）、任意に加えられるポリオール（B）、アルキルもしくはアリールジアルカノールアミン化合物（C）、及び有機ポリイソシアネート（D）を、有機溶媒（E）中でウレタン化反応させ、さら
5 に沸点が100℃未満の有機溶媒（F）に希釈して得られた樹脂溶液を中和剤（G）により中和後、水に分散して得られる紫外線吸収性樹脂の水エマルション。
2. 紫外線吸収基を含有するポリオール成分（A）が、下記式で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の紫外線吸収性樹脂の水エマルション。

10



15

3. 有機溶媒（E）を1～100%除去した後、有機溶媒（F）で希釈して得られることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の紫外線吸収性樹脂の水エマルション。
- 20 4. 有機溶媒（E）を1～100%除去した後、有機溶媒（F）で希釈して得られることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の紫外線吸収性樹脂の水エマルション。
5. 有機溶媒（F）を除去して得られることを特徴とする請求の範囲第1項に記
25 載の紫外線吸収性樹脂の水エマルション。
6. 有機溶媒（F）を除去して得られることを特徴とする請求の範囲第2項に記
載の紫外線吸収性樹脂の水エマルション。

7. 有機溶媒（F）を除去して得られることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の紫外線吸収性樹脂の水エマルション。

8. 有機溶媒（F）を除去して得られることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の紫外線吸収性樹脂の水エマルション。

5 9. 紫外線吸収基を含有するポリオール成分（A）を、紫外線吸収性樹脂中に10重量%以上含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の紫外線吸収性樹脂の水エマルション。

10. 請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の紫外線吸収性樹脂の水エマルション（I）、及び他の樹脂の水エマルション（II）からなる水エマルション樹脂組成物。

11. 請求の範囲第9項に記載の紫外線吸収性樹脂の水エマルション（I）、及び他の樹脂の水エマルション（II）からなる水エマルション樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08014

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08G18/32, C09D175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHEDMinimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08G18/00-18/87, C09D175/04-175/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPIL, CAS**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-128986 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 08 May, 2003 (08.05.03), Claims; Par. Nos. [0011], [0012]; examples (Family: none)	1-11
X	JP 2002-187344 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 02 July, 2002 (02.07.02), Claims; Par. No. [0021]; examples (Family: none)	1-11
X	JP 2002-12823 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 15 January, 2002 (15.01.02), Claims; examples (Family: none)	1-11

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 August, 2003 (12.08.03)Date of mailing of the international search report
26 August, 2003 (26.08.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08014

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-316060 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 09 December, 1997 (09.12.97), Claims & WO 97/35847 A1 & EP 855393 A1 & US 5922882 A & DE 69714697 E	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl' C08G18/32, C09D175/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl' C08G18/00-18/87, C09D175/04-175/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI L, CAS

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-128986 A (ダイセル化学工業株式会社), 2003. 05. 08, 特許請求の範囲, [0011], [0012], 実施例 (ファミリーなし)	1-11
X	JP 2002-187344 A (ダイセル化学工業株式会社), 2002. 07. 02, 特許請求の範囲, [0021], 実施例 (ファミリーなし)	1-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 08. 03

国際調査報告の発送日 26.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大熊 幸治

4 J 9042



電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C(続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名、及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-12823 A (関西ペイント株式会社), 2002. 01. 15, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 9-316060 A (大塚化学株式会社), 1997. 12. 09, 特許請求の範囲 &WO 97/35847 A1 &EP 855393 A1 &US 5922882 A &DE 69714697 E	1-11